

Abstract of Reference (4)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-119140

(43)Date of publication of application : 21.05.1991

(51)Int.Cl.

D03D 15/12
C03C 13/00
C03C 25/02
D03D 1/00
D03D 15/00
D06M 13/513
H05K 1/03

(21)Application number : 01-258561

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 03.10.1989

(72)Inventor : SHIOZAWA SHOZO
IKEDA MORITAKA
YAMADA MICHIIHIRO
KAWAHARA TOSHIHARU
MASUDA MASANORI

(54) GLASS CLOTH

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain glass cloth, having low values of dielectric constant and dielectric loss tangent with excellent low dielectric characteristics, capable of laminate molding together with a matrix resin and useful for producing laminated boards for printed wiring boards by weaving specific silicic acid fiber and treating the surface thereof with a silane coupling agent.

CONSTITUTION: The objective glass cloth obtained by weaving silicic acid fiber having $\geq 98\text{wt.}\%$ silicon dioxide content, 1.8-2.0 specific gravity, 20-82kg/mm² tensile strength and 1000-8200kg/mm² elastic modulus and treating the surface thereof with a silane coupling agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Reference (8)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-119140

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月21日

D 03 D 15/12
C 03 C 13/00
25/02
D 03 D 1/00
15/00
D 06 M 13/513
H 05 K 1/03

A 6936-4L
6570-4G
Q 8821-4G
A 6936-4L
A 6936-4L
G 6835-5E
9048-4L

D 06 M 13/50

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガラスクロス

⑯ 特 願 平1-258561

⑰ 出 願 平1(1989)10月3日

⑱ 発 明 者	塩 沢	正 三	京都府宇治市宇治蔭山55	ユニチカ蔭山社宅648号
⑱ 発 明 者	池 田	盛 隆	岐阜県不破郡垂井町2210	ユニチカ垂井社宅D-2
⑱ 発 明 者	山 田	倫 宏	岐阜県不破郡垂井町2210	ユニチカ垂井社宅C-2
⑱ 発 明 者	河 原	俊 治	岐阜県不破郡垂井町2210	ユニチカ信和寮
⑱ 発 明 者	升 田	正 徳	京都府宇治市宇治蔭山55	ユニチカ蔭山社宅646号
⑲ 出 願 人	ユニチカ株式会社		兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 森本 義弘			

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスクロス

2. 特許請求の範囲

1. 二酸化珪素の含有量が98重量%以上で、比重1.8~2.0、引張強度20~82kg/mm²、弾性率1,000~8,200 kg/mm²である珪酸繊維を製織し、その表面をシランカップリング剤で処理したガラスクロス。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はマトリックス樹脂とともに積層成形されプリント配線基板用積層板の製造に用いられるガラスクロスに関するものである。

従来の技術

高品質を要求される産業用および一部民生用プリント配線基板の補強材として、従来から主としてガラスクロスが用いられている。ガラスクロスを基材とする積層板はこの分野において最も要求される寸法安定性、機械的強度、耐熱性、耐薬品

性、電気特性において非常に優れているからである。

一方、最近の高度情報化社会の発達に伴い、超大型コンピューター、スーパーコンピューター、高速演算を行なう高度計測機器などによる情報処理技術、および衛星放送、通信や移動無線の分野での高周波通信技術はますます重要性を帯びている。

前者の技術分野では低誘電特性を有する主として多層プリント配線基板が、後者の技術分野では低誘電特性を有する主として両面プリント配線基板が用いられている。

プリント配線基板に低誘電特性を持たせるには2通りの方法がある。即ち、1つは補強用ガラスクロス材料として比較的安価で一般のプリント配線基板用に用いられるEガラスクロスを用い、マトリックス樹脂として低誘電特性を持つ材料を用いる方法である。このための樹脂として、フッ素樹脂やポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチ

レンなどが知られている。

他の1つは補強材として低誘電特性を有する材料を用いる方法である。この材料としてクオーツ繊維、Dガラス繊維、リーチド・シリカガラスクロス、あるいは有機性のアラミド繊維などが知られている。クオーツ繊維は低誘電特性に優れているが、高価である。Dガラス繊維は他のガラス繊維に比べて熱に弱いので、加工工程に気を使わなければならない強度が低く、製織工程で多量の毛羽を発生し、低誘電特性もクオーツ繊維より劣り、使用目的に対し適切であるとは言えない。また、アラミド繊維はマトリックス樹脂との接着性が悪く、ドリル加工性も悪いという欠点を持つ。また、通常のEガラスを濃い酸などで処理し、シリカ以外の成分を溶出することによって得られるリーチド・シリカガラスも低誘電特性を持つが、強度が非常に低くて、特に多層配線基板に用いられる薄いクロスの製造プロセスにおける連続加工が非常に困難である。

他の方法として、低誘電特性を極力発現させる

ランカップリング剤で処理したものである。
作用

この構成により、繊維中の二酸化珪素の含有量が多いために誘電率、誘電正接ともに優れた低誘電特性を有し、安価で、強度も充分で、耐薬品性もある。また、比重が軽く、取り扱いが有利である。さらに、表面がシランカップリング剤で処理されているため、プリント配線基板用補強材として樹脂との接着性を高め、耐熱性も高める。

実施例

以下、本発明の実施例について、図面に基づいて説明する。

即ち、本発明実施例のガラスクロスは、二酸化珪素の含有量が98重量%以上で、比重1.8～2.0、引張強度20～82kg/mm²、弾性率1,000～8,200kg/mm²である珪酸繊維を製織し、その表面をシランカップリング剤で処理したものである。

さらに詳しくは前記珪酸繊維はソーダ水ガラスを乾式紡糸し、水分を飛散させて固化させた後、酸や塩の水溶液でその繊維からソーダ分を抽出除

目的で、補強材を使わずにフッ素樹脂だけで銅張積層板を構成する場合もある。現在のところ、実用的な樹脂の中ではフッ素樹脂が最も低誘電特性に優れており、知られている実用的な補強材は何れもフッ素樹脂を始めとする低誘電特性で知られるマトリックス樹脂に比べ低誘電特性に劣るからである。しかし、この場合は、積層板の寸法安定性に劣り、またコスト高になるなどの欠点がある。発明が解決しようとする課題

本発明は上記問題を解決するもので、従来の補強材を基材として用いた低誘電特性積層板と比較して非常に優れた低誘電特性を有し、かつその他の物理、化学的性質も従来の補強材と比べて遜色ない積層板用ガラスクロスを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

この課題を解決するために本発明は、二酸化珪素の含有量が98重量%以上で、比重1.8～2.0、引張強度20～82kg/mm²、弾性率1,000～8,200kg/mm²である珪酸繊維を製織し、その表面をシ

去し、場合によってはその後高温で焼却することにより繊維中の水分を除去し、ミクロボアを消滅させたものである。繊維中の二酸化珪素の含有量が多いために、1MHzでの誘電率約3.7～3.9、誘電正接約0.0001～0.0003と、低誘電特性ではクオーツ繊維と同等の性能を有し、しかもクオーツ繊維に比べて安価である。また、繊維中の二酸化珪素の含有量が多いため、酸やアルカリ、塩などの薬品に対し強い。また、通常のガラス繊維クロスに比べて比重が軽いので、取り扱いが有利である。

このクロスから、熱処理などの適当な手段により表面に付着している紡糸バインダーや製織用潤滑剤を除去し、しかる後にシランカップリング剤溶液に浸漬し、乾燥することでガラスの表面にシランカップリング剤を結合、架橋せしめプリント配線基板用補強材として樹脂との接着性を高め、耐熱性を高める。

また、用いられるガラス繊維の単糸径を3～15μmの範囲で変えることにより両面プリント配線

基板から超多層基板までの幅広い用途に供することができる。3 μm より細くなると折れ易くて取り扱いが難しくなる。15 μm を超えると通常の両面プリント配線基板に要求されるクロス表面の平滑度を満たすことが困難であり、ドリル加工性も悪くなる。

また、クロスの厚みを望ましくは20~250 μm の範囲で変えることにより両面プリント配線基板から超多層基板までの幅広い用途に供することができる。20 μm より薄いとクロスの強度が弱くなり、加工、処理プロセスでの取り扱いが難しくなる。250 μm より厚いと、樹脂ワニスの含浸性が低下し、また厚みを確保するために太い単糸径のガラス繊維を用いる必要があり、クロス表面の平滑度が悪くなるし、ドリル加工性も悪くなる。

さらに上記説明において、二酸化珪素の含有量を98重量%以上としたのは、98重量%より少ないと含有する不純物のために低誘電特性が悪くなるからである。また、本発明による二酸化珪素繊維の実用面での大きな特徴は安価な水ガラスを原料

として比較的簡単に製造できるということである。この方法によると酸や塩などによりソーダ分を除去して二酸化珪素含有量98重量%以上にすると、比重は1.8以上、高温で焼却することにより2.0まで上昇する。また、引張強度は同様に20 kg/mm^2 以上、82 kg/mm^2 に達する。また同様に弾性率は1,000 kg/mm^2 以上、8,200 kg/mm^2 に達する。ソーダ水ガラスを用いた二酸化珪素繊維の良好な製法については、例えば特公昭59-47043号公報、特公昭63-27446号公報に詳細に記載されている。

次に、種々の材質のヤーンを用いてクロスを試織し、積層板サンプルを試作し、誘電特性を調べた。その場合の具体実施例および比較例について以下に説明し、クロスおよび積層板の物性評価結果を表1に示す。

(具体実施例)

珪酸繊維としてAKZO (ENKA AG) で開発された水ガラス由来の繊維を用いてクロスを製織した。用いたヤーンの単糸本数241本、単糸

径平均9.6 μm 、番手は35.7テックスであった。ヤーンの物性は二酸化珪素の含有率99.6%以上、比重2.0、引張強度52.0 kg/mm^2 、弾性率5,500 kg/mm^2 であった。

製織用糊剤としてポリビニルアルコール系の糊剤を用いてヤーンに付着し、乾燥せしめた。糊剤付きヤーンをレピア織機にて製織した。このクロスをパッチ式焼却炉中で400℃で熱処理し、繊維表面の紡糸バインダーや糊剤を焼却除去した。この熱処理したクロスをアミノシランカップリング剤 (SZ 6032、東レシリコン製) 溶液中に浸漬した。クロスの液を絞りを140℃で加熱乾燥することにより、シランカップリング剤で処理したクロスを得た。このクロスの密度は経40本/25mm、緯32本/25mm、厚さは124 μm であった。このクロスにエポキシ樹脂ワニスを含浸させ、150℃にて加熱乾燥させてアブリエグを作成した。このアブリエグ8枚と表面に35 μm の銅箔を重ねて175℃、40 kg/cm^2 でプレス成形して銅張積層板を作成した。このようにして得られた積層板の諸性質は表1の

通りであり、優れた低誘電特性を示している。

(比較例1)

プリント配線基板用に一般に用いられるいるEガラス繊維DCE 225 1/0 (22.4テックス、単糸本数200本、単糸径平均7.0 μm) を用いてクロスを製織した。具体実施例と同様の手順により、シランカップリング剤で処理したクロスを得た。このクロスの密度は経61本/25mm、緯58本/25mm、厚さは97 μm であった。このクロスを用い、具体実施例1と同様の手順により8プライの銅張積層板を作成した。

(比較例2)

Dガラス繊維DCE 270 1/0を用いてクロスを製織した。用いたヤーンの単糸本数160本、単糸径平均8.7 μm 、番手は20.6テックスであった。具体実施例と同様の手順によりシランカップリング剤で処理したクロスを得た。製織工程で毛羽の発生が多かった。このクロスの密度は経64本/25mm、緯62本/25mm、厚さは99 μm であった。このクロスを用い、具体実施例と同様の手順により8

ブライの銅張積層板を作成した。

(比較例3)

Eガラス繊維 ECE 225 1/0 (22.4テックス、単糸本数200本、単糸径平均7.0 μm)を用いて製織して得たクロスを、70℃の塩酸(4N)中に75分間浸漬し、続いて水洗、乾燥することにより二酸化珪素の含有量が99.6%のリーチド・シリカガラスクロスを得た。このクロスに1,000℃で5分間熱処理した。このときのクロスの密度は経69本/25mm、緯66本/25mm、厚さは97 μm であった。このクロスの引張強度は経5.7 kg/mm^2 、緯5.9 kg/mm^2 (何れも酸処理前の単糸断面積基準)であった。引張強度があまりにも低いため、シラン処理の工程で連続処理装置にかけようと、クロスの破れ、切断を生じ、シラン処理が不可能であった。

(以下余白)

表 1

		具体実施例	比較例1	比較例2	比較例3
クロスの毛羽の発生度合		少	極少	多	極少
クロスの引張強度 (単糸断面積基準) (kg/mm^2)	経	47.7	70.0	33.2	5.7
	緯	40.7	67.1	35.7	5.9
積層板の厚さ(mm)		1.1	1.0	1.1	—
珪素含有量(重量%)		55.0	49.7	53.5	—
誘電率(1MHz)		4.04	4.65	4.20	—
誘電正接(1MHz)		0.017	0.020	0.021	—

上記表1からも分かるように、具体実施例の方が他の比較例に比べて誘電率並びに誘電正接の値が低い結果を示している。

発明の効果

以上のように本発明によれば、誘電率、誘電正接ともに値が低く優れた低誘電特性を有するとともにその他の物理、化学的性質において従来の補強材と比べて遜色のない積層板用のガラスクロスを提供することができる。

代理人 森 本 義 弘